49030
II

Panu Rektorowi Dr. Kuczyń[illegible]
z głębokim szacunkiem
autor

Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken

I Teil

von

Sigmund v. Wroblewski.

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik und Chemie

Neue Folge Band XVII.

1882.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

BIBLIOTHECA JAGELLONICA
49030
II

VI. *Untersuchungen über die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten unter hohen Drucken;* *von Sigmund v. Wroblewski.*

Erster Theil.

Das Verhalten der Kohlensäure in Wasser.

Erste Abhandlung.

Ueber die Verbindung der Kohlensäure mit dem Wasser.

(Hierzu Taf. I Fig. 7—9.)

§ 1. Einleitung.

In der Abhandlung „über die Natur der Absorption der Gase"[1] habe ich gezeigt, dass die Gase wie CO_2, N_2O, H und atmosphärische Luft bei der Diffusion durch Kautschukmembranen denselben Gesetzen unterliegen wie bei dem Durchgange durch die von Graham untersuchten Graphitplatten; dass die Diffusionsconstante weder von der chemischen Natur des Gases, noch von dem Sättigungscoëfficienten, sondern nur von den physikalischen Eigenschaften der Gase

1) v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 29—52. 1879.

abhängt, indem sie der Quadratwurzel aus dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional ist. Daraus habe ich die Schlussfolgerung gezogen, dass die oben genannten Gase bei der Diffusion durch Kautschuk dieselben Eigenschaften behalten müssen, welche ihren gasförmigen Zustand während des Durchganges durch die porösen nicht absorbirenden Graphitplatten charakterisirt.

Ganz anders stand die Frage über die Natur der Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten. Obgleich Stefan[1]) sich auf ein paar Diffusionsversuche stützend erklärte, dass die Gase in den Flüssigkeiten und speciell die Kohlensäure im Wasser in gasförmigem Zustande bleiben, so schien mir von vornherein diese Behauptung bedenklich zu sein. Abgesehen davon, dass die Stefan'schen Versuche keine reinen Diffusionsversuche — für welche er sie hält — sind, und dass sie auf die von ihm benutzte Weise — wie ich dies gezeigt habe[2]) — weder berechnet noch interpretirt werden dürfen, sprechen sowohl die thermochemischen Thatsachen wie die Volumen- und Dichtigkeitsänderungen des Wassers dafür, dass die Frage hier complicirter sein muss. Aus diesem Grunde habe ich mich am Ende der obenerwähnten Abhandlung entschieden gegen die Stefan'sche Anschauung[3]) erklärt.

Zur Lösung dieser Frage, die mich seit Jahren beschäftigte, und die ich zuerst durch Absorptionsversuche unter hohen Drucken beleuchten wollte, waren aber experimentelle Mittel erforderlich, zu welchen ich in meiner bisherigen Stellung gewiss nicht kommen würde, wenn die liberale Unterstützung von der Seite der K. K. Academie der Wissenschaften in Krakau, der ich hier meinen wärmsten

---

1) Stefan, Wien. Anz. p. 69. 1878; Phil. Mag. (5) **5.** p. 476. 1878. Wien. Ber. **77.** 1878.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann. **7.** p. 14. 1879.

3) Diese Anschauung gehört übrigens nicht Stefan, sondern Dalton, welcher sie in seinem im Jahre 1808 erschienenen Werke: A new system of chemical philosophy Manchester **1.** p. 197—208, entwickelt hat, an. Sie bildete jahrelang den Gegenstand des Streites zwischen Dalton und seinen Gegnern.

Dank auszusprechen für angenehme Pflicht halte, mich nicht in Stand gesetzt hätte, in Paris den nothwendigen Apparat für hohe Drucke nach meinen Angaben und unter meiner Aufsicht in den Werkstätten von E. Ducretet bauen zu lassen. Ein anderer glücklicher Umstand war es, dass Herr Henry Debray, Mitglied des l'Institut de France, mir auf die liebenswürdigste Weise sein Laboratorium in l'École Normale superieure zu Paris für Ausführung dieser Untersuchung zur Verfügung stellte. Auch ihm sei es mir gestattet, hier dafür meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Für den Ausgangspunkt der Untersuchung habe ich die Kohlensäure gewählt, da wir vorläufig nur für dieses Gas die Hülfszahlen haben, um die unter hohen Drucken angestellten Absorptionsversuche mit hinreichender Annäherung berechnen zu können. Die Versuche mit Wasser zeigten gleich, dass die Kohlensäure unter ganz speciellen Bedingungen ein Hydrat bildet. Die Untersuchung der Eigenschaften des Hydrats, die Feststellung der Curve des „kritischen Drucks" und vor allem die Nothwendigkeit wegen des hohen chemischen Interesses, die Zusammensetzung des Hydrats zu ermitteln, veranlassten mich die Untersuchungsmethoden weit über alle meine Erwartungen zu entwickeln. Ich war zuletzt im stande, unter dem Drucke von 16 Atmosphären noch 2 mm Queck. Druck zu messen und 0,003 bis 0,004 ccm Gas (bei 0^0 und reducirt auf eine Atmosphäre) zu schätzen, eine Grösse, die unter solchen Umständen gewiss nie gemessen worden ist. Die Ermittelung der Gesetze der Löslichkeit der Kohlensäure im Wasser zeigte schliesslich eine merkwürdige Beziehung zwischen der Löslichkeit des Gases und der Bildung des Hydrats. Dadurch war erstens ganz neues Licht auf die Frage nach der Natur der Absorption geworfen und zweitens die Nothwendigkeit erwiesen, von dem Gesichtspunkte der gewonnenen Resultate die Lehre von der Bildung der Hydrate der Gase einer experimentellen Revision zu unterwerfen.

Um dieses mannigfaltige Material übersichtlicher zusammenzugruppiren, und vor allem um die neu geschaffenen

experimentellen Methoden etwas eingehender zu beschreiben, werde ich mich in dieser Abhandlung nur mit dem Hydrat beschäftigen. Die Gesetze der Löslichkeit und die daraus sich ergebenden Consequenzen werden den Gegenstand der zweiten Abhandlung bilden.

§ 2. Der Apparat.

In den Apparaten, die bis jetzt zum Studium der Erscheinungen, welche die Gase unter hohen Drucken darbieten, aus Glas construirt worden sind, bediente man sich ausschliesslich der Capillaren oder der sehr engen oben capillar ausgezogenen Röhren, wie dies z. B. in den Apparaten von Andrews und Cailletet der Fall ist. Die meisten Erscheinungen und darunter die Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten können indess in solchen Röhren gar nicht studirt werden. In meinem Apparate ist es zum ersten mal möglich, die Gase auf 0° abzukühlen und in Eudiometerröhren von 10—12 mm innerer Weite unter den Druck von 60 Atmosphären zu bringen. Die Fig. 7 zeigt ihn im Durchschnitt in 1/7,5 der natürlichen Grösse.

Der Apparat besteht aus zwei Theilen, welche luftdicht miteinander mit Hülfe von sechs Schrauben verbunden werden können. Der untere, aus Eisen gegossene Theil *A* ist ein cylindrisches, zur Aufnahme des Quecksilbers bestimmtes Gefäss. Er ist unten mit einem Arm *H* versehen, welcher zum Aufschrauben des Luftmanometers *J* dient. Nach oben endet dieser Theil des Apparates mit der Platte *B*, wo der cylindrische Hohlraum des Gefässes sich conisch erweitert, um den dieser Erweiterung genau entsprechenden conischen Ansatz der zweiten gusseisernen Platte *D* aufzunehmen. Die letztgenannte Platte, welche in der Mitte durchbohrt ist, bildet die Unterlage der oberen Hälfte des Apparates, deren wesentlicher Theil ein sehr starker Krystallcylinder *E* ist. Dieser Cylinder, dessen sorgfältig abgeschliffene Enden mit gefetteten Lederringen versehen sind, wird in der in der Figur angegebenen Lage zwischen der Platte *D* und dem aus Messing gegossenen Endstück *F* mit Hülfe von drei eisernen Stangen *GG* gehalten. Diese

Stangen sind in die Platte *D* eingeschraubt und werden oben durch drei Schraubenmuttern sehr fest angezogen, wodurch der vollständig luftdichte Verschluss zwischen dem Cylinder und den beiden Metallstücken erreicht wird. Das Endstück *F* ist auf die aus der Figur ebenfalls zu ersehenden Weise durchbohrt. Das Ansatzrohr *L* verbindet das Innere des Apparates mit der Cailletet'schen Pumpe, deren Einrichtung und Benutzung hier als bekannt vorausgesetzt wird. Durch den sehr sorgfältig gearbeiteten Schraubenhahn *M* kann das Innere des Apparates luftdicht von der Pumpe abgesperrt werden. *CC* sind die bereits erwähnten sechs Schrauben, mit deren Hülfe man die beiden Theile des Apparates luftdicht miteinander verbindet. Damit sie sich leichter voneinander trennen, wird der conische Ansatz der Platte *D* ein wenig mit Hahnfett geschmiert. *K* ist ein an die Platte *D* angekitteter gläserner Recipient, dessen Zweck ist, den Apparat auf einer bestimmten Temperatur zu halten. Der Recipient ist aus zwei Glascylindern von verschiedenem Durchmesser hergestellt, die durch einen dünnen Messingring zusammengekittet sind. Soll er mit nicht zu klein geschlagenen Eisstücken und Wasser gefüllt werden, so wird zuerst ein U-förmig gebogener Kupferstreifen[1]) in ihn so eingesetzt, dass die ganze vordere Seite des Krystallcylinders frei vom Eise gehalten wird. Durch das Gemisch von Eis und Wasser geht beständig ein durch das hydraulische Gebläse getriebener Luftstrom, wodurch eine sehr constante Temperatur im ganzen Apparate erhalten wird. Um den Begriff von den Dimensionen des Apparates zu vervollständigen, will ich erwähnen, dass die Höhe des unteren Theils *A* 20, der Durchmesser der Platten *B* und *D* 9,9, die Länge des Krystallcylinders 42, sein innerer Durchmesser 1,5 und seine Wanddicke 0,35—0,4 cm. betragen. Der Krystallcylinder, wenn er fehlerfrei ist, hält die Abkühlung auf 0^0 und den Druck von 60 Atmosphären noch gut aus.

Der ganze Apparat lässt sich in wenigen Minuten sowohl in beide Theile wie in die einzelnen Stücke auseinander

---

1) Auf der Figur nicht angegeben.

nehmen, wobei der Recipient *K* nie von der Platte *D* abgenommen zu werden braucht.[1])

Der Apparat dient zur Aufnahme einer zur Gasmessung eingerichteten, mit dem verschlossenen Ende nach oben gekehrten Eudiometerröhre, welche 60 cm in der Länge und 1,3 bis 1,4 cm im äusseren Durchmesser haben kann. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt worden, dass die in ihm sich befindende Quecksilbermenge ausreicht, um das in der Eudiometerröhre enthaltene Gas unter den Druck von 60 Atmosphären zu bringen, wobei dann das Wasser, welches den Raum zwischen der Eudiometerröhre und dem Krystallcylinder ausfüllt und zur Vermittelung des Druckes dient, weder in die Endiometerröhre, noch in das Manometer eindringen kann.

Der Apparat erwies sich beim Experimentiren als sehr einfach und bequem. Ein einziger Beobachter kann ohne fremde Hülfe Theile desselben auseinandernehmen, die Eudiometerröhre einsetzen und den Apparat wieder zusammensetzen. Zum Einsetzen der Eudiometerröhre dient ein kleines Stahllöffelchen (Fig. 8, *A*). Da die Explosionskraft im Apparate — wenn man von 20—30 ccm Gas, mit dem man experimentirt, absieht — nur durch die Compression des Wassers bedingt wird, so ist die Gefahrlosigkeit des Apparates so gross, dass, wenn bei den Versuchen unter dem Drucke von 30—60 Atmosphären der Krystallcylinder zerplatzt, die ganze Explosion auf das Heraasspritzen einiger Tropfen Wasser sich beschränkt. Es ist nie bei den vorgekommenen Explosionen weder der Recipient, noch das in ihm befindliche, dicht am Krystallcylinder aufgehängte Thermometer beschädigt gewesen.

---

1) In dem oberen Endstück gerade an der Stelle, wo auf der Figur der Buchstaben *F* sich befindet, ist noch eine Schraube, welche das Innere des Apparates in Verbindung mit der äusseren Luft zu setzen gestattet. Sie war bestimmt, beim Einpumpen des Wassers die Luft aus dem Apparate herauszulassen. Sie erwies sich später als unnöthig, da die Cailletet'sche Pumpe die Bewerkstelligung dieser Operation durch die Röhre *L* mit grösster Leichtigkeit gestattet. Aus diesem Grunde ist sie in der Figur weggelassen.

§. 3. Die Methode, die Gase unter hohem Drucke zu messen.

Die Gleichungen von der Form:

Volumen × Druck = Gasmenge,

deren man sich beim Messen der Gase unter dem atmosphärischen oder einem noch geringeren Drucke bedient, verlieren ihre Gültigkeit, sobald man die Gasmengen unter dem höheren Drucke zu messen wünscht. In den Fällen, wo die Verminderung des Volumens stärker ist als die Druckzunahme, liefert das Product aus Volumen und Druck eine zu geringe Gasmenge, und bei einem und demselben Drucke wird der Fehler der Bestimmung um so grösser sein, je niedriger die Temperatur, und je coërcibler das Gas ist. In umgekehrten Fällen, wo die Volumenverminderung schwächer ist als die Druckzunahme, wird die gemessene Gasmenge zu gross ausfallen. Unter solchen Verhältnissen ist also eine exacte Kenntniss der Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur des Gases unentbehrlich, und das Product aus Volumen und Druck muss noch mit einem Coëfficienten multiplicirt werden, welcher eine Function der Temperatur und des Druckes ist und von der Natur des Gases abhängt. Ich will diesen Coëfficienten mit dem Buchstaben K bezeichnen und der allgemeinen Gleichung für das Messen der Gase die Form:

(I) $$Q = VPK$$

geben, wo Q die Gasmenge, V das Volumen und P den Druck bezeichnen. Bei dem vollkommenen Gase ist $K = 1$, bei der Kohlensäure grösser als 1.

Die Berechnung von K für die Kohlensäure ist Dank den Untersuchungen von Andrews und der empirischen Formel von Clausius sehr einfach. Für ein vollkommenes Gas hat man die bekannte Gleichung:

(II) $$pv = RT,$$

wo p und v Druck und Volumen, T die absolute Temperatur und R eine Constante bedeuten. Für die Kohlensäure hat Clausius[1]) aus den Versuchen von Andrews folgende Formel aufgestellt:

1) Clausius, Wied. Ann. **9**. p. 348. 1880.

(III) $$p = \frac{R' T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2},$$

wo p, v und T dieselbe Bedeutung wie in der Gl. (II) haben, und R', c, α und β Constanten sind. Wählt man als Druckeinheit eine Atmosphäre, als Volumeneinheit dasjenige Volumen, welches die Gasmenge, mit der man zu thun hat, unter dem Drucke von einer Atmosphäre und bei 0° C. einnimmt, und setzt man für den absoluten Nullpunkt − 273° C., so ist $R = 0{,}003\,663$, und für die Constanten der Gl. (III) ergeben sich aus den Andrews'schen Versuchen folgende Zahlen:

$$R' = 0{,}003\,688, \quad c = 2{,}0935, \quad \alpha = 0{,}000\,843, \quad \beta = 0{,}000\,977.$$

Man erhält K für die Temperatur T und den Druck P, indem man das nach der Gl. (II) diesen Werthen von T und P entsprechende Volumen durch dasjenige Volumen dividirt, welches aus der Gl. (III) für dieselben Werthe von T und P sich ergibt.

Diese Art K für die Kohlensäure zu berechnen, ist aber von einer Voraussetzung im Bezug auf die Druckmessung abhängig. Andrews ist nämlich bei der Ableitung des Druckes in seinen Versuchen von der Voraussetzung ausgegangen, dass die Luft bis zu den grössten in den Versuchen angewandten Drucken, welche bis über zweihundert Atmosphären reichten, dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze folge. Der auf die hier angegebene Weise berechnete Werth von K ist also nur dann zulässig, wenn der Druck P mit dem Luftmanometer gemessen wird und wenn bei den Messungen dieselbe Voraussetzung im Bezug auf das Verhalten der Luft gemacht wird.

Ist die zu messende Menge der Kohlensäure während des Versuches bereits auf 0° abgekühlt, und wird P in Atmosphären und V in Cubikcentimetern angegeben, so drückt die Gl. (I) die Gasmenge direct in Cubikcentimetern bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre aus. Hat aber die Kohlensäure die Temperatur Θ, und soll die Gleichung die Gasmenge wieder in demselben Maasse wiedergeben, so muss der Gleichung die Form:

(I_a) $$Q = \frac{V}{1 + \gamma\Theta} PK$$

gegeben werden, wo γ — der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure — ohne Rücksicht auf den Werth von P gleich 0,00371 ist. Ich muss ausdrücklich betonen, dass hier derjenige Ausdehnungscoëfficient zu nehmen ist, welchen die Kohlensäure unter dem Drucke von einer Atmosphäre besitzt. Die Correction des Resultates wegen der Veränderlichkeit der Ausdehnbarkeit der Kohlensäure mit dem Drucke ist schon durch die Berechnung von K ausgeführt. Die Einführung von γ als Function des Druckes in die Gl. (I_a) würde den Sinn der ganzen Correction entstellen.

Die Richtigkeit der Gleichungen (I) und (I_a) habe ich durch directe Messungen geprüft und bestätigt gefunden. Ehe ich aber zur Beschreibung der darauf bezüglichen Versuche übergehe, muss ich zuerst sagen, wie ich den Druck und die Temperaturen gemessen habe.

§ 4. Das Manometer.

In der Untersuchung wurden mehrere Manometer benutzt, von denen das Manometer Nr. 4, von Hrn. Alvergniat in Paris angefertigt und blos für Drucke von 13 Atmosphären an eingerichtet, ein wahres Kunstwerk der glasbläserischen Geschicklichkeit ist. Da die in dieser Abhandlung zu beschreibenden Untersuchungen hauptsächlich mit diesem Manometer ausgeführt worden sind, so will ich mich hier blos auf seine Beschreibung beschränken.

Es wurde aus einer Capillare angefertigt, deren Länge ursprünglich etwa 1,3 m betrug. Sie ist sehr schwach conisch und an der Stelle, auf welche alle Ablesungen sich reduciren, fasst ein Centimeter der Capillare 0,139 93 g Quecksilber bei 14,6^{0}, woraus sich der Durchmesser zu 0,114 62 cm ergibt. Das Volumen dieses Centimeters werden wir weiter als Volumeneinheit des Manometers betrachten. Die Capillare ist gleich an der Stelle, wo sie aus dem Stahlstück des Manometers herausragt, fünfmal olivenförmig aufgeblasen. Das Volumen des so erweiterten und zwischen zwei geätzten Marken eingeschlossenen unteren Theiles der Capillare ist gleich 779,66 Volumeneinheiten. Die Millimetertheilung des Manometers beginnt von der oberen Marke an und be-

trägt (corrigirt) 58,63 cm. Das Manometer functionirt also als eine Röhre von der Länge von 8,3829 m. Für die Reductionen der abgelesenen Längen waren die Tabellen entworfen. Die Ablesungen geschehen nicht von der getheilten, sondern von der hinteren Seite der Capillare aus, wodurch der Stand des Quecksilbers bis auf 0,1 mm mit Sicherheit bestimmt werden kann. Das Manometer ist von einer weiten Glasröhre umgeben.[1]) Sie ist mit Wasser gefüllt, durch welches ein durch hydraulisches Gebläse getriebener Luftstrom beständig hindurchgeht. Ein Thermometer zeigt die Temperatur des Wassers an.

Die Bestimmung der manometrischen Constante, d. h. die Messung der im Manometer enthaltenen Luftmenge geschah auf folgende Weise. Das gut getrocknete cylindrische Gefäss *A* (Fig. 7) wird so weit mit trockenem Quecksilber gefüllt, dass dasselbe durch die Oeffnung des Armes *H* ausfliesst. Das an der Quecksilberluftpumpe mehrere Tage lang getrocknete Manometer wird so angeschraubt, dass die Capillare tief in das Quecksilber hineinkommt, wobei zwischen ihr und der inneren Wand des Armes ein hinreichend grosser, mit Quecksilber ausgefüllter Raum bleibt.[2]) Dank diesem Umstande — wie dies die schärfsten Messungen gezeigt haben — kann die Feuchtigkeit nie in das Manometer eindringen. Ist das Manometer luftdicht angeschraubt, so wird in das Gefäss so viel Quecksilber gegossen, dass es im Manometer ganz nahe an die untere Marke zu stehen kommt. Jetzt wird auf das Quecksilber im Gefäss ein sehr dünnes rundes Glimmerscheibchen (etwa 1,5 cm im Durchmesser) gelegt, welches genau in der Mitte einen senkrecht angekitteten 10—12 cm langen sehr dünnen Glasfaden trägt. Man kann das Scheibchen so auflegen, dass keine Luftblasen zwischen ihm und dem Quecksilber bleiben. Man misst mit dem Kathetometer die Niveaudifferenz zwischen der Spitze des Fadens, der unteren Marke und dem Stand des Queksilbers im Manometer. Durch wiederholtes Abnehmen und Wiederauflegen des Scheibchens kann man sich überzeugen, dass die

1) Auf der Figur nicht angegeben.

2) Auf der Figur nicht angegeben.

zu messende Niveaudifferenz bis auf 0,1 mm bestimmt werden kann. Ist dies geschehen, so wird in das Gefäss so viel Quecksilber gegossen, dass es aus ihm herausragt; das Scheibchen wird wieder auf das Quecksilber gelegt und die Höhe des Fadens nebst der Dicke des Scheibchens ermittelt. Wie man jetzt die Gasmenge, welche im Manometer enthalten ist, berechnet, braucht nicht auseinandergesetzt zu werden.

Um des Manometers sicher zu sein, habe ich diese Bestimmungen, ohne irgend etwas an ihm zu ändern, von Zeit zu Zeit wiederholt. Um von dem Sachverhalt einen Begriff zu geben, will ich hier folgende Zahlen mittheilen. Das Manometer wurde am 28. Februar d. J. mit neuer Luftmenge gefüllt. Die mit der grössten erreichbaren Schärfe ausgeführten Messungen ergaben, dass diese Menge, reducirt auf 0^0 und eine Atmosphäre und ausgedrückt in den oben erwähnten für das Manometer angenommenen Volumeneinheiten, betrug:

am	15. März . .	786,71
„	7. April . .	785,18
„	25. „ . .	785,58
„	30. „ . .	785,4

Ich will hier anführen, dass in den Zeitraum vom 15. März bis 7. April alle in § 9 beschriebenen Analysen, zu deren Ausführung das Manometer gedient hat, fallen und dass zwischen dem 7.—30. April die Luft im Manometer bei den Versuchen, die zur Ausführung kamen, sicher 50000 mal zusammengepresst gewesen ist, wobei sie gewiss 10000 mal dem Drucke von 40 Atmosphären ausgesetzt gewesen war. Daraus sieht man, dass die atmosphärische Luft durchaus keine schlechte manometrische Substanz ist.

Zur Messung der Drucke, denen die Kohlensäure im Eudiometerrohr ausgesetzt war, diente dem in § 3 Gesagten entsprechend die Formel:

$$\text{(IV)} \qquad P = A \cdot \frac{1 + \alpha\Theta}{v} + \frac{\delta_1 - \delta_2 \pm p - w}{76},$$

wo bedeuten:

A die manometrische Constante (eine von den oben angegebenen Zahlen),

v das von der Luft eingenommene, nach den Tabellen corrigirte und in den Manometereinheiten ausgedrückte Volumen,

Θ die Temperatur des Manometers,

α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft (aus **Bunsen's** Tabelle für $1 + 0{,}00366.\Theta$),

δ_1 die Capillardepression im Manometer (0,76 cm)

δ_2 die Capillardepression in der Eudiometerröhre,

$\pm p$ die Niveaudifferenz des Quecksilbers im Manometer und im Eudiometerrohr,

w die Spannkraft des Wasserdampfes im Eudiometerrohr (nach **Bunsen's** Tabellen).

Alles in cm

Die Formel gibt also den Druck P in Atmosphären.

§ 5. Die Temperaturbestimmungen.

Es erwies sich bei vielen Versuchen als nothwendig, die Temperatur nicht durch die Ablesungen des Thermometers, welches sich im Recipient befand, sondern durch directe Messungen im Innern des Krystallcylinders zu bestimmen. Zu diesem Zwecke musste ein Thermometer construirt werden, dessen Angaben vom Einfluss des Druckes vollständig frei waren. In Fig. 7 ist ein solches nach meinen Angaben von Hrn. **Alvergniat** angefertigtes Quecksilberthermometer B abgebildet. Sein Reservoir ist von einer zweiten Glashülle umschlossen, die den Einfluss des äusseren Druckes vollständig aufhebt. In dem Zwischenraum befindet sich die Luft. Der Thermometer Nr. 3, welches zu den in den §§ 6 und 9 beschriebenen Versuchen diente, ist für die Temperaturen zwischen $-0{,}5^0$ und $+15^0$ C. eingerichtet. Sein Stiel ist in Millimeter getheilt. Da 7,39 mm einen Grad ausmachen, so kann man noch $^1/_{70}$ Grad mit Leichtigkeit ablesen. Das Thermometer zeigt mit grosser Annäherung die Temperatur bereits in fünf Minuten. Die Form, welche ihm gegeben worden, ist aus der Fig. 7 ersichtlich. Sie hat den Zweck, zu gestatten, das Thermometer mittelst eines Zwirnsfadens mit dem Eudiometerrohr E zusammenzubinden. Die Röhre muss in solchem Falle die in der Fig. 7 abgebildete Form haben.

§ 6. Experimentelle Prüfung der Gleichungen des § 3 für das Messen der Gase unter hohen Drucken.

Alle zu den definitiven Versuchen benutzten, von Hrn. Alvergniat angefertigten Eudiometerröhren waren in Millimeter getheilt und mit Quecksilber bei 0° calibrirt. Sowohl bei den Calibrirungen wie bei allen in diesen Untersuchungen vorkommenden Gas- und Flüssigkeitmessungen wurde der Raum zwischen der Meniscusfläche und der an die Kuppe horizontal gelegten Tangentialebene gleich $\frac{1}{3}\pi r^2 c$ gesetzt, wo r den aus den Calibrirungen berechneten Radius der Röhre, und c die Höhe des Menicus bedeuten.

Die zu den Versuchen benutzte Kohlensäure wurde aus Marmor mit verdünnter Salzsäure in den nach der Angabe von H. Sainte-Claire Deville eingerichteten Apparaten entwickelt. Sie war — wie dies zahlreiche Analysen und die Bestimmung der Liquefactionsdrucke zeigten — nicht schlechter und in vielen Fällen reiner als diejenige, deren sich Andrews bei seinen Versuchen bediente.[1] Alle Eudiometerröhren waren am offenen Ende etwas nach innen zusammengezogen, um leichter mit dem Finger verschlossen werden zu können. Sie wurden immer mit der Kohlensäure auf die Weise gefüllt, dass man in die mit dem offenen Ende nach oben gehaltene Röhre das Gas aus dem engen Röhrchen, welches tief in die Eudiometerröhre reichte, einströmen liess. Diese Methode der Füllung — wie die Analysen ergaben — ist, wenn sie vorsichtig gehandhabt wird, vollständig sicher. Soll das Rohr nur zum Theil mit Kohlensäure gefüllt werden, so wird eine entsprechende Menge des Quecksilbers zuerst hineingelassen, das Rohr mit Kohlensäure gefüllt und mit dem Finger verschlossen. Nachdem das im Rohr befindliche Quecksilber durch Schütteln in der Kohlensäure von der absorbirten Luftmenge befreit worden ist, wird das Gas nochmals eingelassen.

---

1) Andrews sagt — Pogg. Ann. Ergbd. 5. p. 66. 1871. —, dass bei seinen Versuchen der Luftrückstand nicht auf weniger als $^1/_{500}$ bis $^1/_{1000}$ (d. h. 0,2 bis 0,1 proc.) des gesammten Volumens der Kohlensäure gebracht werden konnte.

Das zur Prüfung der Gleichungen des § 3 benutzte Eudiometer war 55,6 cm hoch; der untere weitere 34.6 cm hohe Theil hatte 1,156 cm, der obere engere 0,6158 cm inneren Durchmesser bei 0°. Nachdem es mit der etwa bei 16° mit Wasserdampf gesättigten Kohlensäure hinreichend gefüllt war, wurde die Menge unter atmosphärischem Druck gemessen.[1] Sie betrug, reducirt auf 0° und eine Atmosphäre, 31,542 ccm.

Jetzt wurde das Rohr, welches noch vorher mit dem Thermometer Nr. 3 verbunden war, in den Apparat hineingesetzt, der Apparat auf 0° abgekühlt und die Richtigkeit der Gl. (I) geprüft. Zur Messung des Druckes diente das Manometer Nr. 4.

Die Messungen des Volumens und des Druckes geschahen auf die Weise, dass man das Quecksilber im Eudiometerrohr bis zu einem vorhergewählten Striche der Millimetertheilung aufsteigen liess, die Kuppe genau auf die Höhe des Striches zu stellen suchte, und jetzt, nachdem der Schraubenhahn *M* Fig. 7 verschlossen war und die Temperaturdifferenzen sich ausgeglichen hatten, wurde die Höhe des Meniscus mit blossem Auge geschätzt und das Manometer und sein Thermometer abgelesen. Dass die Messungen durch die Benutzung des Kathetometers zur Ermittelung der Stellung der Kuppe und der Meniscushöhe an Exactheit viel gewinnen würden, braucht nicht hervorgehoben zu werden. Leider konnte ich mich des Kathetometers zu diesen Messungen nicht bedienen.

Die folgende Tabelle, welche kaum eine Erörterung nöthig hat, enthält die Resultate.

Die Gleichung: $Q = VPK$.

Temperatur = 0°.

Q = 31,524.

V in ccm	P in Atmosphären	K	VPK	$Q - VPK$
1,75451	15,9932	1.125	31,567	−0,043
1,60765	17,2596	1,1383	31,584	−0,060
1,45215	18,8296	1,156	31,021	+0,503

1) Bei allen unter dem Barometerdrucke ausgeführten Gasmessungen wurde das Eudiometerrohr immer vom Wasser umgeben, durch welches beständig der Luftstrom ging.

V in ccm	P in Atmosphären	K	VPK	Q − VPK
1,30469	20,6061	1,176	31,616	−0,092
1,15187	22,8646	1,2061	31,765	−0,241
1,00382	25,4233	1,241	31,670	−0,146
0,85538	28,5692	1,29	31,524	±0,000
0,71397	32,3831	1,364	31,536	−0,012
(Hier war einigemal der Liquefactionsdruck bestimmt.)				
0,70802	32,8037	1,373	31,888	−0,364
0,86083	28,5469	1,2897	31,693	−0,169
1,00382	25,4313	1,2412	31,685	−0,161
1,15485	22,7644	1,2047	31,670	−0,146
1,30082	20,6698	1,1767	31,638	−0,114
1,45066	18,845	1,156	31,602	−0,078
1,60050	17,3199	1,139	31,501	+0,023
1,74855	16,0612	1,1257	31,541	−0,017

Eine andere Gasmenge, die 32,438 ccm bei 0° und unter dem Drucke einer Atmosphäre betrug, wurde zur Prüfung der Gleichung (I_a) genommen. Die Volumina der Röhe sind in der nachstehenden Tabelle bereits auf die Temperatur von 11,3° C. mit Hülfe des Glasausdehnungscoëfficienten = 0,000 025 5 reducirt. γ ist aus einer Tabelle, die ich vor Jahren für den Jolly'schen Coëfficienten für Kohlensäure ($\gamma = 0.003\,706$) berechnet habe, entnommen worden.

Die Gleichung: $Q = \frac{V}{1+\gamma\theta} PK$.

Temperatur etwa 11,3°.

$Q = 32,438$.

V in ccm	P in Atmosphären	K	θ	$\frac{V}{1+\gamma\theta} PK$	$Q - \frac{V}{1+\gamma\theta} PK$
2,0485	15,0190	1,09714	11,21	32,408	+0,030
1,8986	16,1124	1,106	11,236	32,481	−0,043
1,7497	17,3326	1,1175	11,31	32,528	−0,090
1,6003	18,7333	1,129		32,487	−0,049
1,4538	20,3546	1,14391	11,29	32,492	−0,054
1,3037	22,4358	1,1634		32,662	−0,224
1,1529	24,8647	1,1891	11,31	32,717	−0,279
1,0048	27,7230	1,2209	11,34	32,640	−0,202
0,85798	31,2128	1,26512	11,28	32,520	−0,082
0,85590	31,2461	1,26582		32,496	−0,058
1,1517	24,7717	1,1882	11,26	32,542	−0,104
1,4526	20,4276	1,14474		32,608	−0,170
1,7506	17,3280	1,1175		32,541	−0,103

Wenn man berücksichtigt, von wieviel Fehlerquellen diese Resultate abhängen, und wie schwer es ist, in einer weiten Röhre die Meniscushöhe mit blossem Auge exact zu messen, so muss man diese Uebereinstimmung zwischen den Versuchen und den Formeln als eine auffallende betrachten. Diese Uebereinstimmung zeigt, dass die Clausius'sche Formel zur Berechnung von K ausgezeichnet ist; andererseits zeigte sie, dass die von mir construirten Instrumente und ausgedachten Methoden zuverlässig waren.

§ 7. Das Hydrat.

Bringt man in das mit der Kohlensäure gefüllte Eudiometerrohr ein wenig Wasser, kühlt man den Apparat auf 0^0 ab, und lässt den Druck wachsen, so beginnt bei einem Drucke, welcher nach Andrews etwas grösser ist als 35 Atmosphären, die Kohlensäure sich zu verflüssigen. Sie mischt sich mit dem Wasser nicht, beide Flüssigkeiten bleiben scharf voneinander getrennt, die Kohlensäure, welche specifisch leichter ist, bleibt oben.[1]) Bei einer weiteren Compression wird das ganze Gas flüssig. Vermindert man den Druck ganz langsam, so beginnt die flüssige Kohlensäure zu verdunsten, schliesslich verschwindet sie vollständig, und man kehrt zu dem ursprünglichen Zustand zurück. Der ganze Unterschied zwischen dem Zustande vor und nach der Compression besteht nur darin, dass das Wasser jetzt etwas mehr Kohlensäure in Auflösung enthält, als es vor der Compression der Fall war.

Vermindert man aber den Druck plötzlich, und lässt man ihn dabei nicht unter 12,3 Atmosphären sinken, so bedeckt sich die innere Fläche des Eudiometerrohrs bis zu der Höhe, zu welcher man bei der Compression mit dem Wasser hinaufgegangen war, mit einer dünnen Schicht von

1) Schon aus dem Aussehen des Meniscus lässt sich schliessen, dass die Capillaritätsconstante der flüssigen Kohlensäure im Vergleich zu derjenigen des Wassers sehr klein ist. Ich bin augenblicklich mit der Bestimmung dieser Constante beschäftigt. Die darauf bezüglichen Versuche werde ich bei einer anderen Gelegenheit publiciren.

undurchtigem, äusserst feinem Reif. Auch ist die freie Oberfläche des Wassers im Rohr oft mit einer dünnen Schicht von demselben Reif bedeckt. Die Reifbildung geschieht nicht momentan auf der ganzen Fläche. Sie beginnt gewöhnlich auf einem oder mehreren Punkten, von denen sie sich nach allen Seiten ausbreitet. Ich will gleich bemerken, dass zur Erzeugung des Reifes die Compression bis zu dem Liquefactionsdrucke der Kohlensäure durchaus nicht nöthig ist. Es genügt, wenn der Anfangsdruck 30, ja sogar 25 Atmosphären beträgt. Es darf nur bei der Expansion wie gesagt der Druck nicht unter 12,3 Atmosphären kommen. Denn lässt man den Druck unter diese Grenze sinken, so verschwindet der gebildete Reif auf einmal. Bleibt dagegen der Druck grösser als 12,3 Atmosphären, so bleibt der Reif erhalten, solange man will.

Dieser erste Versuch zeigt schon, dass dieser Reif kein durch die bei der Expansion entstandene Kälte gefrorenes Wasser ist. Man kann durch eine Reihe von starken Expansionen das Wasser theilweise, ja sogar ganz zum Gefrieren bringen. Man wird aber sofort finden, dass das gefrorene Wasser und der Reif sich ganz anders verhalten. Während bei der Druckabnahme der Reif bei einem bestimmten Drucke momentan verschwindet, bleibt das entstandene Eis noch lange bestehen. Man sieht also, dass man, um die Erscheinungen, die der Reif darbietet, von denjenigen des Eises zu trennen, eine möglichst geringe Menge Wasser zum Versuche nehmen muss. Je geringer sie ist, desto schöner und reiner gestalten sich die Erscheinungen.

Der Reif hat eine zweite Eigenschaft, die dem Wasser nicht zukommt. Bringt man nämlich den Druck etwas unter 12,3 Atmosphären, und ist der Reif verschwunden, so genügt es jetzt, den Druck wieder grösser als 12,3 Atmosphären zu machen, um den Reif wieder zum Vorschein zu bringen, wobei die Reifbildung wieder von einem oder mehreren Centren ausgeht. Man kann dieses Verschwinden und Entstehen des Reifes durch successive Ab- und Zunahmen des Druckes so viel mal nach einander wiederholen, wie man

will.[1]) Lässt man den Druck für einige Augenblicke ganz tief heruntersinken, so hört die ganze Erscheinung auf, und zur Erzeugung des Reifes ist wieder eine Compression auf 25—30 Atmosphären und eine Expansion nothwendig.

Dem Reife kommt aber noch eine dritte Eigenschaft zu, die seine Verwechselung mit dem Eise absolut unmöglich macht. Der Reif kann durch eine Expansion auch bei einer viel höheren Temperatur als 0° hervorgerufen und erhalten werden. Nur der Druck, bei welchem er verschwindet, rückt dabei in die Höhe. Bei der Temperatur von + 6,8° C. befindet er sich bereits bei etwa 26,1 Atmosphären. Ich habe diesen Druck den kritischen Druck der Erscheinung genannt, und ich will die Curve, die man erhält, indem man für jede Temperatur den zugehörigen Druck auffindet, die Curve des kritischen Druckes nennen.

Nachdem wir die Eigenschaften des Reifes soweit ermittelt haben, können wir die Sache mit dem richtigen Namen nennen: der Reif ist ein Hydrat der Kohlensäure.

Präcisiren wir die bereits gewonnenen Thatsachen, ehe wir weiter gehen:

1) Sowohl bei 0° wie bei den höheren Temperaturen kann das Hydrat durch blosse Compression der Kohlensäure mit dem Wasser nicht erzeugt werden, auch wenn der Liquefactionsdruck der Kohlensäure erreicht worden ist.

2) Zur Erzeugung des Hydrats ist nach einer vorhergegangenen Compression eine Expansion nothwendig, d. h. ein momentanes Sinken der Temperatur, wahrscheinlich um mehrere Grade unter Null an der Berührungsstelle des Wassers mit dem Gase.

3) Bei der Expansion darf die Druckabnahme nicht

1) Der Versuch lässt sich auch im grossen Hörsaal beliebig oft nacheinander mit grösster Sicherheit wiederholen, wie dieses der Fall während einer Vorlesung des Hrn. Troost in der Sorbonne war. Der Experimentator, welcher den Druck im Apparate regulirt, hat dabei nicht nöthig, den Apparat zu sehen, wenn er nur das Manometer der Cailletet'schen Pumpe vor seinen Augen hat. Den Druck ändernd, kann er immer das Verschwinden oder das Entstehen des Reifes vorhersagen.

unter eine für jede Temperatur festbestimmte Grenze, welche durch die Curve des kritischen Druckes angegeben ist, sinken.

4) Bei den Drucken, die grösser sind, als der für die gegebene Temperatur kritische Druck, bleibt das Hydrat im festen Zustande.

5) Es verflüssigt sich, sobald der Druck etwas kleiner wird als der kritische, und wird wieder fest, sobald der Druck grösser als der kritische geworden ist.

6) Es zersetzt sich, wenn der Druck viel kleiner als der kritische geworden ist.

§ 8. Die Curve des kritischen Druckes. Andere Eigenschaften des Hydrats. Sein specifisches Gewicht.

Die Curve des kritischen Druckes suchte ich auf ähnliche Weise zu bestimmen, wie man den Thaupunkt mit dem Regnault'schen Hygrometer zu bestimmen pflegt. Es wurde eine Stelle auf der Eudiometerröhre gewählt, wo das Festwerden des Hydrats besonders schön vor sich ging. Während ich dicht vor dem Apparate sitzend und den Druck langsam ändernd den Augenblick abzupassen suchte, wo das Hydrat auf dem gewählten Fleck verschwand oder sich bemerkbar machte, notirte auf das gegebene Zeichen mein Gehülfe den Stand des Manometers. Bei den ersten Ablesungen differiren die Entstehungs- und Verschwindungsdrucke stark voneinander. Nach einiger Uebung rücken die Zahlen immer näher zusammen. Der Verschwindungsdruck ist viel leichter und exacter zu ermitteln, da die Röhre plötzlich sich aufhellt. Dagegen lässt die Ermittelung des Enstehungsdruckes viel mehr zu wünschen übrig, da, wie bereits erwähnt, der Reif nur langsam sich bildet.

Ich wiederhole hier die Zahlen, welche bereits der Pariser Academie der Wissenschaften am 30. Januar d. J. mitgetheilt waren.[1]) Es sind Mittelwerthe aus den Verschwindungs- und Entstehungsdrucken.

---

1) v. Wroblewski, Compt. Rend. **114.** p. 212. 1882.

Bei	0,48 °	beträgt	der	kritische	Druck	12,7	Atmosphären
„	2,7	„	„	„	„	16,7	„
„	3,6	„	„	„	„	17,9	„
„	5,3	„	„	„	„	21,8	„
„	6,1	„	„	„	„	23,3	„
„	6,8	„	„	„	„	26,1	„

Obgleich diese Zahlen aus einer sehr grossen Anzahl von Ablesungen abgeleitet worden sind, dürfen sie nur als angenäherte betrachtet werden. Zu den Druckmessungen wurde ein kleines Manometer benutzt, welches nur bei niedrigeren Drucken hinreichend empfindlich war. Bei den Druckberechnungen ist in der Gleichung (IV) das Glied $\delta_1 - \delta_2 \pm p - w$ vernachläsigt worden. Auch ist der Umstand unberücksichtigt gelassen, dass bei den Druckmessungen — sobald es sich nicht um die Messung einer Gasmenge handelt — eine Correction am Manometer wegen der Abweichung der Luft von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetz angebracht werden muss.

Die von mir benutzten Untersuchungsmethoden habe ich erst später verfeinert und entwickelt, und obgleich ich bereits im Besitze von viel exacteren Zahlen im Bezug auf die Curve des kritischen Druckes bin, so lasse ich die Sache hier vorläufig ruhen, da ich im nächsten Winter diesen Gegenstand einer vielseitigeren und eingehenderen Untersuchung unterziehen werde.

Es ist bereits im § 7 erwähnt worden, dass diese Curve den Uebergang des Hydrats aus dem festen in den flüssigen und umgekehrt aus dem flüssigen in den festen Zustand darstellt. Die Curve des Druckes, bei welchem die Zersetzung des Hydrats stattfindet, liegt tiefer. Ihre Bestimmung, die versucht werden soll, wird mit manchen Schwierigkeiten verbunden sein.

Die Ueberschmelzbarkeit, die dem Hydrate der Kohlensäure in hohem Grade eigen zu sein scheint, und andere verwandte Erscheinungen sollen ebenfalls erst nach einer eingehenderen Untersuchung zur Besprechung gelangen.

Das Hydrat ist dichter als das mit der Kohlensäure gesättigte Wasser. Wird der Versuch mit grösserer Menge

Wasser gemacht und gelingt es, durch passende Druckänderungen eine Schicht des Hydrats von der Glaswand abzuschälen, sodass sie frei im Wasser schwimmen kann, so sinkt sie zu Boden.

§ 9. Die Analysen.

Da die Existenz eines Hydrats der Kohlensäure von der Zusammensetzung $CO_2 + H_2O$ von den Chemikern längst vermuthet wird, so war es von hoher Wichtigkeit, zu untersuchen, ob das von mir entdeckte Hydrat nicht das hypothetische, seit langer Zeit vergeblich gesuchte wäre. Ich habe deshalb meine ganze Aufmerksamkeit zuerst dieser Seite der Untersuchung zuwenden und mich nach einer Methode umsehen müssen um das Hydrat analysiren zu können.

Ich habe bereits erwähnt, dass man nicht im Stande ist, eine grössere Menge Wasser ganz in Hydrat der Kohlensäure zu verwandeln, da das Hydrat sich nur an der Wand der Eudiometerröhre und höchstens noch an der freien Oberfläche des Wassers bildet. Mit einer grösseren Menge Wasser experimentirend, wird man deshalb nie wissen, wieviel Wasser in Hydrat verwandelt worden ist. Andererseits machen die Absorptionserscheinungen jede Berechnung unmöglich. Ich musste mich deshalb entschliessen, zu den Analysen nur eine sehr kleine Menge Flüssigkeit, etwa ein paar Milligramm zu nehmen und sie noch über eine sehr grosse Fläche zu verbreiten suchen.

Zur Ermittelung der Gasmenge, welche in solchem Falle in die Verbindung eingeht, habe ich den folgenden Weg gewählt. Der zum Versuch genommenen möglichst grossen Menge Kohlensäure soll ein solches Volumen V gegeben werden, dass das Gas bei 0^0 den Druck P von nahezu 16 Atmosphären ausübt. Nachdem dieser Druck exact ermittelt worden ist, soll durch Expansionen die ganze zum Versuch genommene Wassermenge in Hydrat übergeführt werden. Bringt man das übrig gebliebene Gas wieder auf dasselbe Volumen, und bestimmt den Druck P', welchen es jetzt ausübt, so ist die in die Verbindung eingetretene Gasmenge Q durch die Gleichung:

(V) $$Q = V(PK - P'K')$$

gegeben, wo K und K' die den Werthen von P und P' bei der Temperatur von 0° entsprechenden Coëfficienten sind.

Die Temperatur von 0° ist für diese Analysen gewählt worden, erstens um die Messungen bei den möglichst niedrigen Drucken ausführen zu können, und zweitens, um alle Temperaturreductionen unnöthig zu machen. Diese Vortheile würden verloren gehen, wenn ich eine etwas höhere Temperatur z. B. 1 oder 2° gewählt hätte.[1]) Das Zurückbringen des Gases zu demselben Volumen hat zum Zweck, die Fehler der Volumenbestimmung zu vermindern.

Die Vorversuche ergaben, dass die zu messende Gasmenge — je nach der Quantität des Wassers — 0,3 bis 0,9 ccm bei 0° und unter dem Drucke von einer Atmosphäre betragen würde. Dem entsprechend musste das Manometer eingerichtet sein. Das in § 4 beschriebene ist für diese Analysen construirt worden. Dass es richtig calibrirt, und dass die manometrische Constante sicher ermittelt war, lässt sich daraus schliessen, dass die Gleichungen des § 3 die in § 6 auseinandergesetzte Bestätigung gefunden haben.

Um zu zeigen, was man mit diesem Manometer noch messen konnte, will ich paar Zahlen mittheilen, die sich auf die Analyse Nr. 8, zu welcher blos 2,5 mg Wasser genommen wurden, beziehen. (Vrgl. Gl. (IV).)

$A = 786{,}71$

Temperatur des Manometers 13,25°,

v (abgelesen) $= 51{,}9$; corrigirt nach der Tabelle $= 51{,}848$

$$\frac{\delta_1 - \delta_2 - p - w}{76} = -0{,}1452.$$

Daraus ergibt sich: $P = 15{,}764$ Atmosphären. Wie bereits gesagt, konnte 0,1 mm am Manometer abgelesen werden. Lassen wir v um diesen Betrag wachsen, d. h. setzen wir $v = 51{,}858$, so finden wir $P = 15{,}761$. Es war also eine Druckabnahme von 2,3 mm messbar, und da die zu dieser Ana-

1) Die Sache wäre übrigens auch nicht ausführbar, sowohl wegen der Jahreszeit, wie wegen des Mangels an den entsprechenden, nicht leicht herzustellenden Einrichtungen, einen grossen Apparat stundenlang auf einer constanten Temperatur zu halten.

lyse genommene Gasmenge 23,7524 ccm bei 0° und 1 Atmosphäre betrug, so würde diese Abnahme des Druckes das Verschwinden von 0,0051 ccm Gas merkbar machen. Die in die Verbindung bei dieser Analyse eingetretene Gasmenge betrug aber 0,4128 ccm, sie war also 81 mal grösser als die noch zu schätzende Menge. Dass die Sache sich noch günstiger bei den Analysen gestaltete, zu welchen 5 mg Wasser genommen wurde, und wo die zu schätzende Gasmenge 200—300 mal kleiner war als die zu bestimmende, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Das Hauptgewicht musste auf die Präcisirung der Volumenbestimmung gelegt werden. Diese Messungen lassen sich — bei einer und derselben Gasmenge — um so exacter ausführen, je enger ist die Röhre, d. h. je länger der Raum ist, welcher vom Gase unter dem gegebenen Drucke eingenommen wird. Auch die Meniscushöhe lässt sich dann leichter ermitteln, und die Fehler, welche man durch die unexacte Bestimmung dieser Höhe begeht, werden kleiner. Bei der zu den Analysen eingerichteten Eudiometerröhre betrug der Durchmesser des oberen Theiles der Röhre nur 0,3911 cm bei 0°. Die Länge des vom Gase einzunehmenden Raumes war mehr als 11 cm, und da man die Quecksilberkuppe bis auf 0,1 mm sicher einstellen konnte, so liess sich die Länge bis auf weniger als $^1/_{1100}$ ermitteln.

Die zum Versuch genommene Wassermenge wurde mit Hülfe folgender Vorrichtung bestimmt und in die Röhre eingeführt. *A* Fig. 9 ist eine sehr lange, am Ende bei *B* capillar ausgezogene Glasröhre von solchem Durchmesser, dass sie mit Leichtigkeit in den oberen Theil der Eudiometerröhre hineinpasst. Bei *C* ist ein kurzes Stück einer zweiten Röhre angekittet. Wird eine solche Röhre mit destillirtem Wasser gefüllt, so zeigt der Versuch, dass — wenn die Wassersäule hinreichend lang ist, wenn die Temperatur constant bleibt, und wenn die Röhre immer auf eine und dieselbe Weise gehalten wird — das Gewicht von zehn Tropfen constant oder nahezu constant ist. Daraus folgt, dass das Gewicht eines einzelnen Tropfens nur wenig von einem Zehntel dieses Gewichtes verschieden sein kann.

Man verfährt jetzt auf folgende Weise. Man bestimmt das Gewicht m von zehn Tropfen, welche in einen Tiegel gefallen sind, indem man die Röhre genau vertical gehalten hat. Man bringt gleich darauf die Eudiometerröhre in die horizontale Lage und schiebt die Glasröhre in die Eudiometerröhre so weit hinein, dass die Spitze der Capillare noch ein paar Centimeter vom Boden entfernt bleibt; man dreht rasch die beiden Röhren in die verticale Lage und lässt einen Tropfen fallen. Ist dies geschehen, so dreht man die Röhren in die horizontale Lage zurück und lässt den zweiten Tropfen, welcher sich unterdessen auf der Spitze gebildet hat, auf der Capillare gleiten. Sobald er in Berührung mit dem Röhrchen C kommt, wird er von ihm durch die Capillarität eingesaugt. Man zieht jetzt die Röhre zurück und bestimmt wieder das Gewicht m' von zehn Tropfen. $(m + m')/20$ gibt das Gewicht der in die Eudiometerröhre eingeführten Wassermenge.

Man füllt jetzt die Eudiometerröhre ganz mit Kohlensäure auf die in § 6 auseinandergesetzte Weise, ohne jedoch mit dem Röhrchen, aus welchem das Gas ausströmt, in die Nähe des Wassertropfens zu kommen. Wie man weiter verfährt, ist aus allem, was vorher gesagt worden, hinreichend klar.

Ich muss nur eins bemerken. Die Analyse geht nicht, wenn der Tropfen in der Wölbung der Eudiometerröhre sitzen bleibt, da das Hydrat sich nur an der freien Oberfläche des Tropfens bildet und so einen Theil des Wassers verdeckt. Man muss, nachdem die Eudiometerröhre in das Quecksilber des Gefässes A Fig. 7 eingesetzt worden ist, durch Schütteln und Drehen den Tropfen aus dieser Lage herauszubringen und über eine möglichst grosse Fläche auszubreiten suchen. Das Wasser darf jedoch nicht unter den Strich laufen, bis zu welchem man später bei der Compression mit dem Quecksilber hinaufkommt. Ein weiteres Mittel zum Ausbreiten des Wassers besteht in Folgendem. Nachdem man das Hydrat gebildet hat, zersetzt man es und lässt es wieder entstehen. Die vorsichgehende Krystallisation schiebt die flüssige Masse nach allen Seiten und nach wenigen Minuten ist die ganze Röhre auf das schönste mit einer

gleichmässigen Schicht vom Hydrat bedeckt. Es gelang mir, auf diese Weise einen Tropfen von 3,5 mg auf 13—14 qcm auszubreiten, d. h. eine Schicht von der Dicke von etwa $^1/_{100}$ mm herzustellen. Erst wenn dies erreicht ist, kann man sicher sein, dass die ganze Wassermenge in Hydrat übergeführt worden ist.

Dass alle Ablesungen erst dann geschehen, wenn alles stationär geworden ist, braucht nicht hervorgehoben zu werden.

Ich will noch bemerken, dass bei meinen Versuchen die Wassermenge um 100 Proc. geändert worden war.

Nachfolgende Tabelle, welche bereits der Pariser Academie am 3. April d. J. mitgetheilt gewesen ist[1]), enthält die Resultate von 19 Analysen.

VPK die zum Versuch genommene Gasmenge in ccm bei 0° und 1 Atm.	Wassermenge in Milligrammen	Q die in die Verbindung eingetretene Gasmenge in ccm bei 0° und 1 Atm.	Der Druck P' in Atmosphären	Anzahl der Aequivalente des Wassers in Verbindung für ein Aequivalent der Kohlensäure
19.9623	3,77	0,5833	15,618	7,992
20,1351	3,987	0,5701	15,734	8,648
20.1495	3,85	0,5406	15,762	8,807
20,0478	4,58	0,6408	15,623	8,817
24,2873	4.06	0,5953	15,741	8,438
24,4729	4.01	0,6456	15,821	7,685
24,0901	2,5	0,4285	15,725	7,215
23,7524	2,5	0,4128	15,526	7.489
23.5524	2,5	0,348	15,457	8.884
23,8001	2,45	0,3763	15,588	8,051
24.1196	2,5	0,4254	15,749	7,267
24.0621	2,5	0,365	15,731	8,47
24.2565	5,0	0,7609	15,616	8,126
24.0708	5,1	0,7948	15,499	7,935
24.0582	5,1	0,8662	15,450	7,281
24.0096	5,1	0,8249	15,453	7,646
23,9291	5,1	0,8165	15,404	7,724
24,1993	4,95	0,7746	15,593	7,902
24,4567	4,95	0,7813	15,731	7,835
			Mittel . . .	8,011

Man sieht daraus, dass das von mir entdeckte Hydrat nicht das hypothetische $CO_2 + H_2O$ ist. Der Zusammenhang, welcher zwischen den Gesetzen der Löslichkeit der

1) v. Wroblewski, Compt. rend. **44.** p. 957. 1882.

Kohlensäure im Wasser und der Bildung des Hydrats $CO_2 + 8 H_2O$ besteht, gestattet — wie wir es in der zweiten Abhandlung sehen werden —, die Bedingungen festzustellen, bei welchen die Bildung des Hydrats $CO_2 + H_2O$ — wenn seine Existenz überhaupt möglich ist — zu erwarten wäre.

Paris, Juni 1882.

Fig. 7.

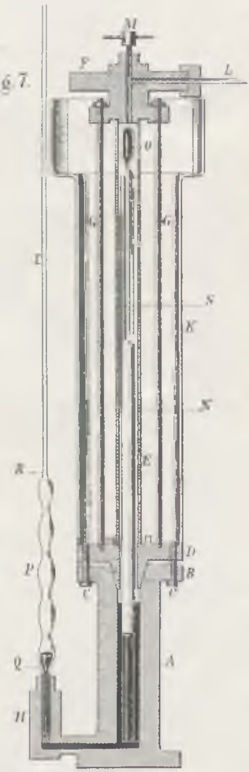
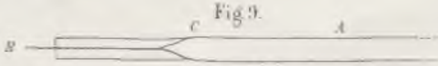


Fig. 8.



Fig. 9.



BIBLIOTH: GR:

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.

BOOKKEEPER 2012
0010171646